

Requested Patent: EP1182048A1

Title: METHOD FOR AUTHENTICATION OF SENSITIVE DOCUMENTS ;

Abstracted Patent: EP1182048 ;

Publication Date: 2002-02-27 ;

Inventor(s):

GRIMAL JEAN-MICHEL (FR); BOULON GEORGES (FR); PERRON MAURICE (FR) ;

Applicant(s): BANQUE DE FRANCE (FR) ;

Application Number: EP20010402196 20010820 ;

Priority Number(s): FR20000010745 20000821 ;

IPC Classification: B41M3/14; B42D15/00; G07D7/12 ;

Equivalents: FR2813134 ;

**ABSTRACT:**

Method for authenticating sensitive documents comprises incorporating at least one luminescent material in the document, exposing the document to laser excitation radiation to generate a response in the form of an emission spectrum comprising at least one line; coding the response; and comparing the response with an expected response in memory.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 182 048 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
27.02.2002 Bulletin 2002/09

(51) Int Cl.7: **B41M 3/14, G07D 7/12,  
B42D 15/00**

(21) Numéro de dépôt: **01402196.8**

(22) Date de dépôt: **20.08.2001**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **21.08.2000 FR 0010745**

(71) Demandeur: **BANQUE DE FRANCE  
F-75001 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Grimal, Jean-Michel  
63130 Royat (FR)**  
• **Boulon, Georges  
69005 Lyon (FR)**  
• **Perron, Maurice  
78229 Viroflay (FR)**

(74) Mandataire: **Texier, Christian et al  
Cabinet Régimbeau 20, rue de Chazelles  
75847 Paris cedex 17 (FR)**

(54) **Procédé d'authentification de documents sensibles**

(57) L'invention concerne un procédé d'authentification de documents sensibles tels que des billets de banque, le procédé comprenant :

- L'intégration au document d'au moins une substance luminescente apte à émettre de la lumière selon un spectre fréquentiel de réponse déterminé lorsque la substance est exposée à un rayonnement lumineux d'excitation,
- L'exposition du document à un rayonnement lumineux d'excitation, et
- Le recueil de la réponse du document audit rayonnement d'excitation

° caractérisé en ce que :

- le rayonnement d'excitation est un rayonnement laser,
- chaque spectre fréquentiel de réponse est essentiellement composé d'au moins une raie, et
- le procédé comporte également le codage de la réponse lumineuse du document au rayonnement d'excitation, et la comparaison de cette réponse à une réponse attendue mémorisée.

**EP 1 182 048 A1**

## Description

[0001] La présente invention concerne un procédé d'authentification de documents sensibles tels que des documents fiduciaires, ainsi que des documents et des

moyens pour mettre en oeuvre un tel procédé.

[0002] On connaît de nombreux moyens pour sécuriser et authentifier des documents sensibles.

[0003] De tels moyen peuvent autoriser une authentification d'un document par tout utilisateur ; c'est le cas des moyens d'authentification dits « grand public », qui ne nécessitent aucune machine ou dispositif complexe pour permettre l'authentification du document.

[0004] Il est ainsi connu d'intégrer dans des billets de banque des fils de sécurité ou des filigranes, ou encore des substances luminescentes produisant une émission de lumière particulière lorsque le billet est exposé à un rayonnement d'excitation donné (provenant d'une lampe à ultra-violets par exemple).

[0005] Il est également connu de prévoir des signes de sécurité non lisibles par le grand public ; la détection de ces signes nécessite la mise en oeuvre d'une machine particulière, telle qu'un détecteur magnétique par exemple.

[0006] Les signes de ce dernier type constituent un niveau de sécurité supérieur, car ils ne sont pas directement accessibles au grand public.

[0007] Et de très nombreux signes de sécurité - grand public ou non - utilisent des propriétés optiques. En effet les propriétés optiques sont aisément perceptibles à l'oeil humain, ou à des capteurs adaptés.

[0008] Généralement, ces signes optiques utilisent les propriétés de luminescence de substances adaptées qui, soumises à un rayonnement d'excitation donnée, produisent en retour une émission selon un spectre déterminé. Et l'authentification du document auquel ces substances sont intégrées se fait par comparaison du spectre de la réponse émise avec un spectre attendu, cette comparaison pouvant faire intervenir des machines électro-optiques ou non.

[0009] On connaît par ailleurs des tentatives pour réaliser un document comportant un codage réalisé à partir de substances luminescentes. Le document FR 1 471 367 divulgue un exemple d'une telle tentative.

[0010] Le fait de prévoir ainsi des substances luminescentes destinées non seulement à être détectées, mais également à former un code spécifique associé au document, devrait permettre d'augmenter significativement le niveau de sécurité du document.

[0011] Mais de telles tentatives ne permettent pas d'effectuer un codage efficace du document, en particulier à cause de la largeur importante des pics d'émission des substances utilisées ; il serait en effet nécessaire d'obtenir une réponse comportant des raies fines et distinctes pour réaliser un véritable codage.

[0012] Un but de l'invention est de permettre de réaliser un tel codage luminescent de documents sensibles.

[0013] Un autre but de l'invention est d'éviter en outre de recourir pour cela à des substances onéreuses à fabriquer et/ou à intégrer au document, afin de ne pas alourdir de manière excessive le prix de revient du document.

[0014] Afin d'atteindre ces buts, l'invention propose un procédé d'authentification de documents sensibles tels que des billets de banque, le procédé comprenant :

- L'intégration au document d'au moins une substance luminescente apte à émettre de la lumière selon un spectre fréquentiel de réponse déterminé lorsque la substance est exposée à un rayonnement lumineux d'excitation,
- L'exposition du document à un rayonnement lumineux d'excitation, et
- Le recueil de la réponse du document audit rayonnement d'excitation,

caractérisé en ce que :

- le rayonnement d'excitation est un rayonnement laser,
- chaque spectre fréquentiel de réponse est essentiellement composé d'au moins une raie, et
- le procédé comporte également le codage de la réponse lumineuse du document au rayonnement d'excitation, et la comparaison de cette réponse à une réponse attendue mémorisée.

[0015] D'autres aspects du procédé selon l'invention sont les suivants :

- chaque raie du ou des spectre(s) de réponse a une largeur à mi-hauteur inférieure à une valeur de l'ordre de 10nm,
- le codage est réalisé selon au moins une des manières suivantes :
  - codage spatial,
  - codage sur les fréquences de réponse,
  - codage en intensité de réponse.
- au moins une substance luminescente comprend des fibres dopées présentant un effet laser,
- les fibres sont des fibres de silice dopées avec un colorant laser,
- les fibres sont obtenues par croissance spontanée dans une solution aqueuse du type
  - 100 H<sub>2</sub>O,
  - 0.0246 CTAB (CTAB étant un agent de surface cationique, par exemple de formule CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br),
  - 2.92 HCl,
  - 0.00017 Rh6G (Rh6G étant de la rhodamine)

à laquelle on a ajouté après agitation 0.05 mole de

- TBOS de formule  $(C_4H_9O)_4Si$ ,
- le rayonnement d'excitation laser est obtenu par un laser de type YAG présentant un pic d'émission vers 532 nm,
  - au moins une substance luminescente comprend des éléments organiques semi-conducteurs présentant un effet laser à l'état solide,
  - au moins un élément organique semi-conducteur est réalisé à partir d'un polymère de type MEH-PPV ou PPV,
  - au moins une substance luminescente comprend un milieu ne présentant pas d'effet laser,
  - ledit milieu comprend un mélange de complexes d'Europium avec des polymères du type CN-PPP (poly(2-(6'-cyano-6'-méthyl-heptyloxy)-1,4-phénylène)),
  - les ions d'Europium sont incorporés au polymère en synthétisant une famille de complexes d'Europium solubles avec des ligands  $\square$ -dicétonates, et en dissolvant ces complexes dans un solvant en conjugaison avec le polymère,
  - le niveau d'énergie de triplets du ligand est supérieur au niveau d'émission de l'Europium,
  - le spectre d'émission du polymère et le spectre d'absorption du complexe se recouvrent au moins partiellement,
  - au moins une substance luminescente comprend une matrice-hôte dopée avec au moins un ion de terres rares,
  - le codage est obtenu par au moins une des manières suivantes :
    - en utilisant des dopants différents sur une même matrice,
    - et/ou en mettant en oeuvre un même ion dopant sur des matrices de caractéristiques différentes.

[0016] D'autres aspects, buts et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description suivante de formes préférées de réalisation de l'invention.

[0017] Dans un premier mode de réalisation, on élabore selon l'invention un billet de banque en intégrant audit billet un marquage de sécurité réalisé à partir de fibres de silice dopées par un colorant laser.

[0018] De telles fibres dopées constituent un matériau dont les pores ont une taille de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms, constituant ainsi une structure mésoscopique, et sont ordonnés, de sorte que la structure formée par les pores est homogène.

[0019] Ces fibres peuvent être synthétisées par croissance spontanée de fibres dans une solution aqueuse dont la composition molaire est la suivante :

- 100 H<sub>2</sub>O,
- 0.0246 CTAB (CTAB étant un agent de surface cationique, par exemple de formule  $CH_3(CH_2)_{15}N$

$(CH_3)_3Br$ ),

- 2.92 HCl,
- 0.00017 Rh6G (Rh6G étant un colorant cationique tel que la rhodamine).

[0020] Cette première solution aqueuse est ensuite agitée, puis on ajoute 0.05 mole de TBOS de formule  $(C_4H_9O)_4Si$  sans agiter la solution, de manière à recouvrir la surface d'une mince couche de TBOS.

[0021] Comme expliqué dans l'article de Marlow et al. « Doped mesoporous silica fibers : a new laser material » (Advanced Materials, 1999, 11, N°8), on observe au bout de deux jours une croissance spontanée des fibres de silice dopées par la rhodamine qui constitue un colorant laser.

[0022] On procède au bout d'environ cinq jours au prélèvement de ces fibres, puis à leur séchage.

[0023] Dans un mode de réalisation, le pourcentage en poids de colorant dans les fibres est ainsi de l'ordre de 15%.

[0024] Et on obtient de la sorte des fibres dont les caractéristiques physiques (dimensions, le diamètre de fibres obtenues selon ce procédé pouvant être de l'ordre de 22 angströms) et optiques (coefficient d'absorption et de biréfringence) sont homogènes ; ces fibres constituent des guides d'onde performants.

[0025] On peut ensuite intégrer ces fibres dans un billet de banque (ou tout document sensible) par tout moyen connu, par exemple en noyant les fibres dans la trame du papier, en constituant un fil de sécurité auquel sont intégrées des fibres dopées, et lui-même intégré à l'épaisseur du papier, en diluant ces fibres dans une encre ou un vernis d'impression du billet, etc.

[0026] Les fibres intégrées au billet constituent un signe de sécurité invisible à un observateur, mais reconnaissable par machine.

[0027] Plus précisément, selon l'invention on expose le billet auquel les fibres ont été intégrées au rayonnement d'une source laser.

[0028] L'énergie d'un tel rayonnement incident est concentrée dans une raie de fréquence très fine. Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, le laser est de type Nd : YAG avec un pic d'émission à 532 nm, une fréquence de 10Hz.

[0029] En excitant les fibres dopées avec un tel rayonnement laser, on observe une réémission lumineuse de type laser par les fibres elles-mêmes, la rhodamine émettant selon un pic beaucoup plus marqué que dans le cas de l'exposition d'une simple solution de rhodamine au même rayonnement.

[0030] Cet effet laser résulte des réflexions internes des photons à l'intérieur des fibres dont ils sont prisonniers tout au long de leur trajet dans la fibre.

[0031] Et l'exploitation de cet effet laser, conjuguée selon l'invention à une exposition à un rayonnement d'excitation laser, permet d'obtenir des réponses de la part des fibres sous forme de raies extrêmement fines, la largeur caractéristique de ces raies (largeur à demi-

hauteur) étant inférieure à 10 nm.

**[0032]** Et selon l'invention, on dispose les fibres dans le billet de manière à réaliser un codage.

Ce codage peut être réalisé selon une ou plusieurs des dimensions suivantes :

- codage spatial : les fibres sont intégrées en certains endroits choisis du billet, de manière à réaliser un code géométrique (code à barres par exemple, ou figure graphique prédéterminée),
- codage sur les fréquences de réponse : on intègre dans ce cas plusieurs types de fibres dans le billet, chaque fibre ayant un spectre de réponse différent pour une excitation laser donnée. On pourra pour cela constituer des fibres à partir de colorants laser différents, comprenant ou non la rhodamine. De la sorte, on obtient en illuminant le billet avec des flash laser une réponse lumineuse selon certaines raies discrètes d'émission qui correspondent aux longueurs d'onde des raies d'émission des différents colorants,
- codage en intensité par variation de la quantité de rhodamine (ou de tout colorant) que comprennent différentes fibres intégrées dans le même billet. Dans ce cas, les différences de concentration de colorant dans les différentes fibres entraînent des différences dans les intensités de réponse de ces différentes fibres, qui sont par ailleurs centrées sur la même longueur d'onde,

**[0033]** Un tel code est reconnu par lecture du signal lumineux émis par le billet, grâce à un ensemble de capteur adapté pour recueillir et quantifier la lumière émise par le billet en réponse à l'excitation du laser, selon les raies de fréquence attendues.

**[0034]** Un tel ensemble de capteur peut comprendre une série de miroirs séparateurs dont chacun dirige une partie de la lumière émise par le billet vers un capteur associé à une longueur d'onde spécifique (par exemple une diode photoélectrique en série derrière un filtre coloré), ou encore un capteur matriciel du type CCD.

**[0035]** Dans tous les cas, l'ensemble de capteur recueille la lumière émise par le billet et produit des signaux électriques qui traduisent la présence et l'intensité d'émission lumineuse :

- pour chaque intervalle de longueur d'onde d'un spectre de réponse qui englobe les raies d'émission des différentes substances intégrées au billet - et qui comprend donc typiquement le visible et/ou l'infrarouge ; chaque intervalle peut ainsi avoir une largeur de l'ordre de 5 à 10 nm,
- et pour chaque endroit du billet - l'ensemble de capteur ayant des moyens de repérage de sa position par rapport à la surface du billet, par exemple en utilisant une origine liée aux bords du billet ou à un signe-origine intégré au billet - la surface du billet peut ainsi être divisée en parcelles dont les dimen-

sions sont adaptées à la résolution de l'ensemble de capteur et aux contraintes de fabrication.

**[0036]** Pour reconnaître le code, une mémoire contenant la réponse attendue du billet est reliée à l'ensemble de capteur, et un comparateur compare le signal capté et le signal attendu.

**[0037]** La grande finesse des raies des spectres de réponse permet d'effectuer des codages efficaces, ce qui n'était pas réellement le cas avec les substances luminescentes à large spectre de réponse.

**[0038]** Il est également possible de substituer à la rhodamine d'autres matériaux dont la réponse à une excitation laser serait focalisée autour d'une raie discrète, ou d'un nombre fini de raies d'émission ; on pourra en particulier remplacer la rhodamine par des nanocristaux dopés par un ou plusieurs ions de terres rares, ou par des polymères conjugués.

**[0039]** Il est encore possible de remplacer dans le billet les fibres dopées par un dopage du papier ou d'une encre d'impression du papier avec des pigments constitués de l'assemblage d'éléments organiques semi-conducteurs à effet laser à l'état solide.

**[0040]** Dans ce deuxième mode de réalisation de l'invention qui procure également un effet laser pour la réponse à un rayonnement incident, ce sont donc ces éléments organiques qui procurent l'effet laser. On trouvera une description plus complète de tels éléments organiques dans l'article de Tessler et al. « Lasers based on semiconducting organic materials » (Advanced Materials, 1999, 11, N°5).

**[0041]** Ces éléments organiques semi-conducteurs peuvent être réalisés à partir d'un polymère du type MEH-PPV (poly(2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylènevinylène)) ou PPV (poly(p-phénylènevinylène)), et peuvent être à l'état solide, de préférence dispersés dans un support-hôte du type verre par exemple. Il est également possible de stimuler encore l'effet laser en ajoutant dans le support-hôte des particules diffuses, par exemple du TiO<sub>2</sub>.

**[0042]** Pour définir les propriétés de polarisation de tels matériaux, on peut en outre aligner les chaînes de polymères.

**[0043]** Et ces assemblages d'éléments organiques peuvent prendre la forme de structures tubulaires qui constituent des guides d'onde, ou bien d'empilements pouvant former des microcavités.

**[0044]** Enfin, il est aussi possible de mettre en oeuvre l'invention sans exploiter un réel « effet laser », c'est à dire un saut de l'énergie émise en réponse à une excitation pour concentrer cette énergie en des raies discrètes, l'important étant de pouvoir obtenir du billet une réponse sous forme de raies discrètes d'une largeur typiquement inférieure à environ 10nm.

**[0045]** Ainsi, dans une variante de réalisation de l'invention, on procède à l'authentification de billets :

- toujours par recueil et analyse de la réponse codée



des billets à un rayonnement d'une source laser (ce point étant important pour ne stimuler les substances intégrées au billet que selon une ou des raie(s) spectrale(s) bien déterminée(s)),

- mais sans exploiter un effet laser fourni par ces substances.

[0046] Dans ce cas, on utilisera des molécules de synthèse intégrées dans le papier du billet, ou dans une encre ou un vernis, ou encore dans un support intermédiaire tel qu'un fil de sécurité.

[0047] On trouvera des exemples de synthèse de telles molécules dans l'article de Mc Gehee et al. « Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to Europium complexes » (Advanced Materials, 1999, 11, N°16).

[0048] Ainsi, on pourra utiliser un mélange de complexes d'Europium avec des polymères du type CN-PPP (poly(2-(6'-cyano-6'-méthyl-heptyloxy)-1,4-phénylène)).

[0049] Plus précisément, les ions d'Europium sont incorporés au polymère en synthétisant une famille de complexes d'Europium solubles avec des ligands  $\square$ -dicétonates, en dissolvant ces complexes dans un solvant en conjugaison avec le polymère, puis en laminant un film issu de cette double dissolution.

[0050] Pour obtenir des complexes d'Europium fluorescents, le niveau d'énergie de triplets du ligand doit être supérieur au niveau d'émission de l'Europium.

[0051] De plus, pour permettre le transfert d'énergie du polymère conjugué aux ligands du complexe d'Europium, le spectre d'émission du polymère et le spectre d'absorption du complexe doivent se recouvrir au moins partiellement.

[0052] On peut ainsi synthétiser différentes molécules à partir de CN-PPP, comme expliqué dans l'article de Mc Gehee et al. Ces molécules ont la particularité d'émettre selon des raies très fines (dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à 10nm), en réponse à une excitation lumineuse ultraviolette.

[0053] A titre d'exemple, on peut dans les conditions évoquées ci-dessus synthétiser quatre complexes d'Europium : Eu(acac)<sub>3</sub>phen, Eu(mppd)<sub>3</sub>phen, Eu(dbm)<sub>3</sub>phen, et Eu(dnm)<sub>3</sub>phen. La structure de ces complexes est précisée page 1350 de l'article de Mc Gehee et al.

[0054] Dans cette variante de réalisation de l'invention, on utilise l'étroitesse des raies d'excitation de la source laser combinée à l'étroitesse des raies de réponse des molécules ainsi synthétisées, pour obtenir une réponse extrêmement bien marquée en fonction des complexes d'Europium mis en oeuvre en combinaison avec le CN-PPP ; ceci permet de mettre en oeuvre un véritable codage, en utilisant dans un même billet différentes molécules dont les raies de réponse à une excitation donnée (par exemple une excitation laser proche de l'ultra-violet) soient séparées d'une bande de fré-

quence de l'ordre de 5 nm.

[0055] Enfin, il est également possible selon une autre variante de l'invention d'intégrer au billet de banque (selon un des modes évoqués ci-dessus) une substance comprenant une matrice-hôte qui peut être cristalline, dopée par des ions de terres rares tels que ceux utilisés habituellement dans les lasers.

[0056] Il est connu d'utiliser les propriétés de luminescence de telles substances. Mais il n'est pas connu de les mettre en oeuvre pour l'authentification de produits tels que des billets, avec une exposition à un rayonnement d'excitation de type laser (ce qui constitue un élément important de l'invention).

[0057] Le fait d'exciter une telle substance par un rayonnement laser extrêmement concentré sur une raie fine permet d'obtenir une réponse également concentrée sur une ou plusieurs raie(s).

[0058] Et il est possible selon l'invention de procéder à un codage de la réponse du billet ; ce codage peut dans cette dernière variante de l'invention être réalisé de plusieurs manières, séparément ou en combinaison :

- en utilisant des dopants différents sur une même matrice. On pourra ainsi intégrer au billet deux encres différentes, l'une dopée avec un premier ion de terres rares dont la réponse à une excitation laser (qui est elle-même concentrée autour d'une longueur d'onde du visible, du proche infra rouge ou de l'ultraviolet), l'autre dopée avec un deuxième ion de terres rares, différent du premier, et dont la longueur d'onde de réponse à la même excitation est différente,
- mais également en mettant en oeuvre un même ion dopant sur des matrices de caractéristiques différentes (type de matrice, stoechiométrie de la matrice...) de sorte que les raies de réponse sur les différentes matrices sont décalées d'une largeur supérieure à la finesse des raies, et de préférence à une largeur de l'ordre de 10 nm.

[0059] On peut par exemple mettre en oeuvre des ions de Néodyme :

- d'une part sur une matrice de type YLF et obtenir ainsi, comme réponse à excitation laser de longueur d'onde 800 nm, une raie d'émission centrée sur 1054 nm,
- et d'autre part sur une matrice de type YAG et observer une raie centrée cette fois sur 1064 nm. La largeur à mi-hauteur des raies étant dans les deux cas de l'ordre de 5 nm, on comprend qu'il est aisé de distinguer les réponses sur les deux matrices.

[0060] On peut de la sorte combiner un ou plusieurs dopants différents sur un ou plusieurs types de matrice, et intégrer ces différentes substances dans le billet en mélange ou séparément, de manière à effectuer un co-

dage de la réponse du billet à une exposition au rayonnement d'un laser.

[0061] On précise enfin qu'il est évidemment possible d'intégrer dans un même billet plusieurs substances luminescentes correspondant à n'importe quel mode de réalisation ou n'importe quelle variante de l'invention décrits ci-dessus.

#### Revendications

1. Procédé d'authentification de documents sensibles tels que des billets de banque, le procédé comprenant :

- L'intégration au document d'au moins une substance luminescente apte à émettre de la lumière selon un spectre fréquentiel de réponse déterminé lorsque la substance est exposée à un rayonnement lumineux d'excitation,
- L'exposition du document à un rayonnement lumineux d'excitation, et
- Le recueil de la réponse du document audit rayonnement d'excitation

caractérisé en ce que :

- le rayonnement d'excitation est un rayonnement laser,
- chaque spectre fréquentiel de réponse est essentiellement composé d'au moins une raie, et
- le procédé comporte également le codage de la réponse lumineuse du document au rayonnement d'excitation, et la comparaison de cette réponse à une réponse attendue mémorisée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que chaque raie du ou des spectre(s) de réponse a une largeur à mi-hauteur inférieure à une valeur de l'ordre de 10nm.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le codage est réalisé selon au moins une des manières suivantes :

- codage spatial,
- codage sur les fréquences de réponse,
- codage en intensité de réponse.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que au moins une substance luminescente comprend des fibres dopées présentant un effet laser.

5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les fibres sont des fibres de silice dopées avec un colorant laser.

6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les fibres sont obtenues par croissance spontanée dans une solution aqueuse du type

- 100 H<sub>2</sub>O,
- 0.0246 CTAB (CTAB étant un agent de surface cationique, par exemple de formule CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br),
- 2.92 HCl,
- 0.00017 Rh6G (Rh6G étant de la rhodamine),

à laquelle on a ajouté après agitation 0.05 mole de TBOS de formule (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Si.

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le rayonnement d'excitation laser est obtenu par un laser de type YAG présentant un pic d'émission vers 532 nm.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins une substance luminescente comprend des éléments organiques semi-conducteurs présentant un effet laser à l'état solide.

9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que au moins un élément organique semi-conducteur est réalisé à partir d'un polymère de type MEH-PPV ou PPV.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins une substance luminescente comprend un milieu ne présentant pas d'effet laser.

11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit milieu comprend un mélange de complexes d'Europium avec des polymères du type CN-PPP (poly(2-(6'-cyano-6'-méthyl-heptyloxy)-1,4-phénylène)).

12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les ions d'Europium sont incorporés au polymère en synthétisant une famille de complexes d'Europium solubles avec des ligands  $\square$ -dicétonates, et en dissolvant ces complexes dans un solvant en conjugaison avec le polymère.

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le niveau d'énergie de triplets du ligand est supérieur au niveau d'émission de l'Europium.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le spectre d'émission du polymère et le spectre d'absorption du complexe se recouvrent au moins partiellement.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** au moins une substance luminescente comprend une matrice-hôte dopée avec au moins un ion de terres rares.

5

16. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** le codage est obtenu par au moins une des manières suivantes :

- en utilisant des dopants différents sur une même matrice, 10
- et/ou en mettant en oeuvre un même ion dopant sur des matrices de caractéristiques différentes.

15

20

25

30

35

40

45

50

55





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 01 40 2196

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X A	WO 98 36376 A (SPECTRA SCIENCE CORP) 20 août 1998 (1998-08-20) * abrégé *  * page 7, ligne 23 - page 8, ligne 18 * * page 12, ligne 29 - page 14, ligne 22 * * figures 1,2 *	1-4,7-9  5,6, 10-16	B41M3/14 G07D7/12 B42D15/00
X A	WO 00 46742 A (SPECTRA SCIENCE CORP) 10 août 2000 (2000-08-10) * page 9, ligne 5 - ligne 25 * * page 10, ligne 20 - page 11, ligne 18 *	1-4,15, 16 5-14	
X Y A	US 5 903 340 A (LAWANDY NABIL M ET AL) 11 mai 1999 (1999-05-11) * abrégé * * colonne 3, ligne 30 * * colonne 8, ligne 56 * * figures 1-10 *	1-4,7  5,6 8-16	
Y	MARLOW F ET AL: "DOPED MESOPOROUS SILICA FIBERS: A NEW LASER MATERIAL" ADVANCED MATERIALS, DE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, vol. 11, no. 8, 2 juin 1999 (1999-06-02), pages 632-636, XP000850854 ISSN: 0935-9648	5,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)  B41M G07D B42D C09K
A	* le document en entier *	1-4,7-16	
X Y A	EP 0 066 854 A (GAO GES AUTOMATION ORG) 15 décembre 1982 (1982-12-15) * abrégé * * revendications 1-15 *	1,10  11-14 2-9,15, 16	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>1 novembre 2001</b>	Examineur <b>Van Dop, E</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 (03.02) (P14/012)



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 01 40 2196

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	MCGEHEE M D ET AL: "NARROW BANDWIDTH LUMINESCENCE FROM BLENDS WITH ENERGY TRANSFER FROM SEMICONDUCTING CONJUGATED POLYMERS TO EUROPIUM COMPLEXES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 16, 10 novembre 1999 (1999-11-10), pages 1349-1354, XP000875152 ISSN: 0935-9648	11-14	
A	* le document en entier *	1-10, 15, 16	
A	FR 2 556 867 A (JALON MICHEL) 21 juin 1985 (1985-06-21) * le document en entier *	1-16	
A	DE 198 04 024 A (GIESECKE & DEVRIENT GMBH) 5 août 1999 (1999-08-05) * le document en entier *	1-16	
A	US 4 146 792 A (LEHLE ERHARD ET AL) 27 mars 1979 (1979-03-27) * le document en entier *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>1 novembre 2001</b>	Examineur <b>Van Dop, E</b>
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPQ FORM 1503 (01/02) (P0402)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 2196

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

01-11-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9836376	A	20-08-1998	AU	6271798 A	08-09-1998
			WO	9836376 A1	20-08-1998
			US	6259506 B1	10-07-2001
			US	2001001569 A1	24-05-2001
WO 0046742	A	10-08-2000	AU	2408900 A	25-08-2000
			WO	0046742 A1	10-08-2000
US 5903340	A	11-05-1999	US	5625456 A	29-04-1997
			US	5448582 A	05-09-1995
			AU	6943898 A	30-10-1998
			BR	9809757 A	20-06-2000
			CN	1256774 T	14-06-2000
			EP	1008099 A1	14-06-2000
			WO	9845803 A1	15-10-1998
			US	6100973 A	08-08-2000
			US	5825790 A	20-10-1998
			US	5851225 A	22-12-1998
			US	5881886 A	16-03-1999
			US	5943354 A	24-08-1999
			AU	686773 B2	12-02-1998
			AU	1976395 A	09-10-1995
			AU	693410 B2	25-06-1998
			AU	4536897 A	12-02-1998
			AU	693750 B2	02-07-1998
			AU	4536997 A	12-02-1998
			BR	9507130 A	23-09-1997
			CA	2184367 A1	28-09-1995
			CN	1144022 A , B	26-02-1997
			EP	0806066 A1	12-11-1997
			IL	112953 A	16-08-1998
			JP	9510580 T	21-10-1997
			WO	9526061 A1	28-09-1995
			ZA	9502209 A	16-02-1996
EP 0066854	A	15-12-1982	DE	3122470 A1	05-01-1983
			AT	12532 T	15-04-1985
			EP	0066854 A1	15-12-1982
			ES	514027 D0	16-10-1983
			ES	8400524 A1	16-01-1984
			JP	58054099 A	30-03-1983
FR 2556867	A	21-06-1985	FR	2556867 A1	21-06-1985
DE 19804024	A	05-08-1999	DE	19804024 A1	05-08-1999
			AU	3251899 A	16-08-1999

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 01 40 2196

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

01-11-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19804024      A		BR      9904815 A	23-05-2000
		CN      1255950 T	07-06-2000
		WO      9939051 A1	05-08-1999
		EP      0975838 A1	02-02-2000
		NO      994739 A	29-09-1999
<hr/>			
US 4146792      A	27-03-1979	AUCUN	
<hr/>			

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82